

一般セッション(口頭講演) | 8 プラズマエレクトロニクス: 8.2 プラズマ成膜・エッチング・表面処理

2024年9月18日(水) 13:30 ~ 18:30 皿 A31 (朱鷺メッセ3F)

**[18p-A31-1~19] 8.2 プラズマ成膜・エッチング・表面処理**

鈴木 陽香(名大)、 深沢 正永(産総研)

13:30 ~ 13:45

[18p-A31-1]

大気圧窒素プラズマの放電と熱特性

○呉 準席<sup>1</sup>、白藤 立<sup>1</sup> (1.大阪公立大工)

13:45 ~ 14:00

[18p-A31-2]

PE-MBF法によるPTFEへのOH基付与

○田口 貢士<sup>1</sup>、富川 弥奈<sup>1</sup>、山原 基裕<sup>1</sup>、登尾 一幸<sup>1</sup> (1.株式会社魁半導体)

14:00 ~ 14:15

[18p-A31-3]

SAM形成によるPTFE粉体へのOH基付与

○田口 貢士<sup>1</sup>、富川 弥奈<sup>1</sup>、山原 基裕<sup>1</sup>、登尾 一幸<sup>1</sup> (1.株式会社魁半導体)

14:15 ~ 14:30

[18p-A31-4]

電子線支援原子層エッチングにおけるGa<sub>N</sub>表面フッ素化反応泉 祐輔<sup>1</sup>、○堤 隆嘉<sup>1</sup>、近藤 博基<sup>2</sup>、関根 誠<sup>1</sup>、石川 健治<sup>1</sup>、堀 勝<sup>1</sup> (1.名古屋大学、2.九州大学)

14:30 ~ 14:45

[18p-A31-5]

酸素プラズマとギ酸蒸気によるPtの原子層エッチング時の表面反応

○三輪 和弘<sup>1</sup>、グエンティツイガ<sup>-1</sup>、赤木 大二郎<sup>2</sup>、岡東 健<sup>2</sup>、堀 勝<sup>1</sup>、石川 健治<sup>1</sup> (1.名大低温プラズマ、2.AGC (株))

14:45 ~ 15:00

[18p-A31-6]

プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~希ガス種 (He,Ar,Xe) による違い~

○布村 正太<sup>1</sup>、鎌滝 晋礼<sup>2</sup>、古閑 一憲<sup>2</sup>、白谷 正治<sup>2</sup> (1.産総研、2.九大)

15:00 ~ 15:15

[18p-A31-7]

プラズマ誘起欠陥の発生と修復~アニールにおける雰囲気ガスの効果~

○布村 正太<sup>1</sup>、堤 隆嘉<sup>2</sup>、堀 勝<sup>2</sup> (1.産総研、2.名大)

## ◆ 奨励賞エントリー

15:15 ~ 15:30

[18p-A31-8]

SiO<sub>2</sub>/Si構造におけるプラズマ誘起ダメージによる電流電圧特性変化の統計的解析○黒沼 舜也<sup>1</sup>、郷矢 崇浩<sup>1</sup>、占部 継一郎<sup>1</sup>、江利口 浩二<sup>1</sup> (1.京大院工)

## ◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[18p-A31-9]

GaN塩素プラズマ加工におけるダメージ発生に対する添加ガス種依存

○増田 康平<sup>1</sup>、石野 嵩弥<sup>1</sup>、財前 義史<sup>1</sup>、釘宮 克尚<sup>1</sup>、萩本 賢哉<sup>1</sup>、岩元 勇人<sup>1</sup> (1.ソニーセミコンダクタソリューションズ(株))

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[18p-A31-10]

紫外光照射時のGaN表面エッチング反応機構

○(M2)高橋 遼人<sup>1</sup>、酒井 流星<sup>1</sup>、石川 健治<sup>2</sup>、関根 誠<sup>2</sup>、堤 隆嘉<sup>2</sup>、堀 勝<sup>2</sup> (1.名大工、2.名大低温プラズマ)

◆ 奨励賞エントリー

16:15 ~ 16:30

[18p-A31-11]

CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオン照射によるタングステン系マスクのエッチングイールド評価○KANG HO JUN<sup>1</sup>、川畑 竣大<sup>1</sup>、Mauchamp Nicolas A.<sup>1</sup>、伊藤 智子<sup>1</sup>、Tinacba Erin Joy Capdos<sup>1</sup>、Kang Song-Yun<sup>2</sup>、Son Jiwon<sup>2</sup>、Lee Dongkyu<sup>2</sup>、唐橋 一浩<sup>1</sup>、浜口 智志<sup>1</sup> (1.阪大院工、2.Samsung Electronics)

◆ 奨励賞エントリー

16:30 ~ 16:45

[18p-A31-12]

酸素及び塩素イオンによるルテニウム表面のエッチング反応

○(M1)柳沢 拓真<sup>1</sup>、伊藤 智子<sup>1</sup>、今井 雅也<sup>2</sup>、三浦 勝哉<sup>2</sup>、松井 都<sup>2</sup>、唐橋 一浩<sup>1</sup>、浜口 智志<sup>1</sup> (1.阪大院工、2.日立製作所)

◆ 奨励賞エントリー

16:45 ~ 17:00

[18p-A31-13]

反応性大気圧熱プラズマジェットを用いたフォトレジストの超高速エッチングにおける表面温度計測

○(M2)松本 響平<sup>1</sup>、Jiawen Yu<sup>1</sup>、花房 宏明<sup>1</sup>、東 清一郎<sup>1</sup> (1.広大先進理工)

◆ 奨励賞エントリー

17:00 ~ 17:15

[18p-A31-14]

高アスペクト比ホール内におけるラジカルの付着確率の輸送への影響

○(M1)来島 拓海<sup>1</sup>、堤 隆嘉<sup>2</sup>、関根 誠<sup>2</sup>、堀 勝<sup>2</sup>、石川 健治<sup>2</sup> (1.名大院工、2.名大プラズマ)

◆ 奨励賞エントリー

17:15 ~ 17:30

[18p-A31-15]

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>およびSiのNF<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub>誘導結合プラズマ照射によるSelf-limitationエッチングプロセス○小澤 一貴<sup>1</sup>、佐藤 哲也<sup>1</sup>、清水 昭貴<sup>2</sup> (1.山梨大工、2.東京エレクトロン(TTS))

◆ 奨励賞エントリー ◆ 注目講演

17:30 ~ 17:45

[18p-A31-16]

F<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub>ガス系を用いたSiO<sub>2</sub>膜のクライオエッチングにおける反応メカニズム解明

○加藤 有真<sup>1</sup>、片岡 淳司<sup>1</sup>、斎藤 僚<sup>2</sup>、飯野 大輝<sup>1</sup>、福水 裕之<sup>1</sup>、佐藤 哲也<sup>2</sup>、栗原 一彰<sup>1</sup> (1.キオクシア株式会社、2.山梨大・工)

---

◆ 奨励賞エントリー

17:45 ~ 18:00

[18p-A31-17]

CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>プラズマによるSiO<sub>2</sub>低温エッチングのRFバイアス依存性

○今井 祐輔<sup>1</sup>、蕭 世男<sup>2</sup>、関根 誠<sup>2</sup>、堤 隆嘉<sup>2</sup>、石川 健治<sup>2</sup>、堀 勝<sup>2</sup> (1.名大院工、2.名大低温プラズマ科学センター)

---

18:00 ~ 18:15

[18p-A31-18]

HF/CH<sub>3</sub>OH 混合ガスによるプラズマSiO<sub>2</sub> 膜の低温ガスエッチング

○今村 翼<sup>1</sup>、山田 将貴<sup>1</sup> (1.日立研開)

---

18:15 ~ 18:30

[18p-A31-19]

PF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>プラズマを用いた Poly-Siに対するSiO<sub>2</sub>の選択エッチング

○馬 緻宇<sup>1</sup>、蕭 世男<sup>1</sup>、Britun Nikolay<sup>1</sup>、関根 誠<sup>1</sup>、堀 勝<sup>1</sup> (1.名大低温プラズマ科学研究センター)

---

## 大気圧窒素プラズマの放電と熱特性

### Discharge and thermal characteristics of atmospheric nitrogen plasma

大阪公立大工, ○呉 準席, 白藤 立

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ., ° Jun-Seok Oh and Tatsuru Shirafuji

E-mail: jsoh@omu.ac.jp

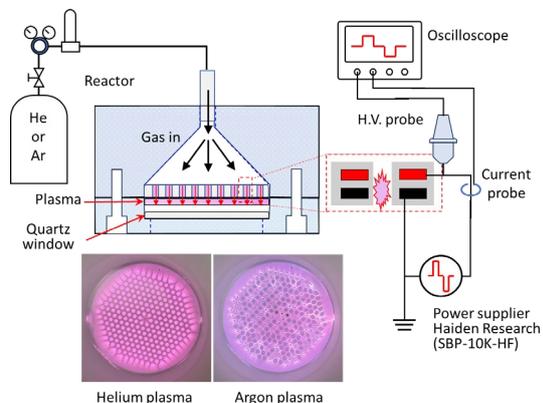
大気圧プラズマは、横山氏らの1990年の報告[1]以来、現在に至るまでの三十数年にわたって広く研究されている。当時はヘリウム及びヘリウムと酸素の混合ガスを用いてグロー放電を実現できた。その後、マイクロプラズマの研究の開始と共に、大気圧下で安定な窒素ガス放電が酒井氏らの研究によって再現できた[2]。上記の二つの報告は真空チャンバーの中で雰囲気ガスの圧力を制御しながら、大気圧下でのプラズマの安定性を確認した。私たちは真空チャンバーを使わずに、市販のハニカムマイクロプラズマアレイ (KD-EB2A95、京セラ) と Fig. 1 で示すようなガス供給と電極を固定できる装置 (リアクタ) を機械加工で自作した。ガス流の下流側には、石英板を設けているため放電は限られた空間でのみ生成される[3]。リアクタの内部には常にガスが流れるため、リアクタ内部の圧力は大気圧より少し高い状態を保つ。この条件下で窒素プラズマを生成すると $\pm 5.2$  kV の電圧を印加することで電極の全範囲で均一な放電が観察できる (Fig. 2)。

しかし、窒素放電プラズマの特徴である発熱反応を避けることはできないため、これまで大気圧プラズマの応用である、生体や液体、融点が低い材料の表面処理などの分野には適していないことが考えられる。一方、上記のようなプラズマと熱が同時に必要とする応用分野も考えられる。例えば、半導体のパッケージングプロセスやバイオチップの接合プロセスにおいて、プラズマ熱による表面洗浄効果と接着力の向上に有効ではないかと思う。本報では、大気圧窒素プラズマの放電特性と発熱の関係性を報告する。本研究は、科研費 (19H01888) の支援を受けて行った。

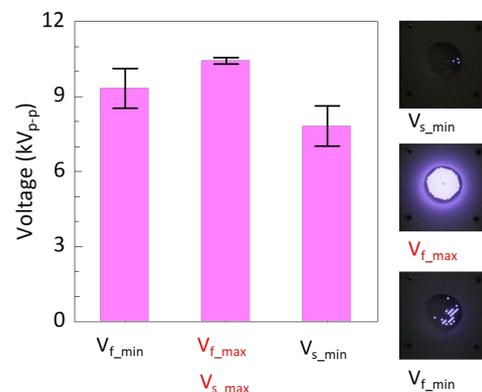
[1] T. Yokoyama et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** 1125 (1990).

[2] O. Sakai et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 431 (2005).

[3] 呉, 今中, 矢内, 白藤, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-31B-15 (2024).



**Fig. 1** Schematic diagram of the experimental set-up with a honeycomb microplasma array.



**Fig. 2** Ignition and sustain voltages of  $N_2$  plasma at an atmospheric-pressure.

## PE-MBF 法による PTFE への OH 基付与

### Functionalization of PTFE with Hydroxyl Groups Using the PE-MBF Method

魁半導体 ○富川 弥奈, 山原 基裕, 登尾 一幸, 田口 貢士

SAKIGAKE-Semiconductor Co., Ltd.

○Mina Tomikawa, Motohiro Yamahara, Kazuyuki Noborio and Kohshi Taguchi

E-mail: m.tomikawa@sakigakes.co.jp

#### 【背景・目的】

PTFE (Polytetrafluoroethylene) は、その優れた化学的安定性、低摩擦特性、高い疎水性により多くの用途で使用されている。工業的な用途では、他の材料との接着性や親水性を向上させるため、PTFE に OH 基を付与するニーズが高まっている。従来の処理方法は、Na 系の有効期限の短い薬品を用いた、洗浄等の複数工程を要するプロセスであった。当社の開発した PE-MBF 法による SAM (Self-Assembled Monolayer) 形成は、安全であり環境に優しいプロセスである[1]。その技術を用いて、PTFE に OH 基を付与可能か確認する為に、検討を行った。

#### 【方法】

PTFE の SAM 処理を以下の手順で実施した。□20 mm の PTFE シートを処理対象とし、当社製、単分子膜形成装置 : SAMy-400 を使用した。NH<sub>3</sub> プラズマで処理し、PTFE 表面にアミノ基を付与して活性化を行った。次に活性化された PTFE 表面に、SAM の原料であるイソシアン酸トリエトキシシリルプロピルを気化させ、曝露した。その後、水蒸気プラズマで OH 基を最表面に付与し、親水化させた。この処理は、大気開放無しで連続して行った[1]。本プロセスで意図する SAM 処理と分子構造を図 1 に示す。評価方法は、処理前後の水に対する接触角を  $\theta/2$  法で測定した。

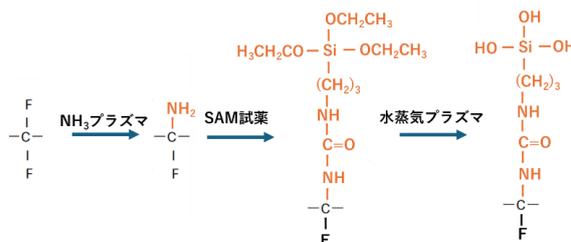


図 1. SAM 処理と分子構造

#### 【結果】

図 2 に示す通り、処理前の PTFE は 120° 程度の接触角を示していた。プラズマ処理後に 10° 以下まで下がったのち試薬曝露後に 60° 程度まで上昇、水蒸気プラズマ照射後に 5° 以下まで下がった。

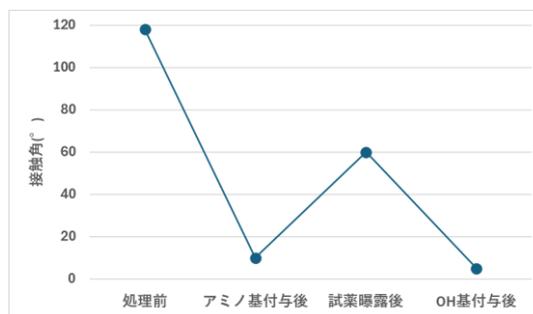


図 2. 接触角の測定結果

#### 【次の目標】

各工程に対する接触角の変化はプロセスにより期待された通りとなったが、OH 基が付与されたことを直接確認できていない。XPS による測定により OH 基の付与を確認する。

#### 【参考文献】

[1]山原 基裕 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会 17P-A205-4

## SAM 形成による PTFE 粉体への OH 基付与

Functionalization of PTFE Powder with Hydroxyl Groups via SAM Formation

魁半導体 ○富川 弥奈, 山原 基裕, 登尾 一幸, 田口 貢士

SAKIGAKE-Semiconductor Co., Ltd.

○Mina Tomikawa, Motohiro Yamahara, Kazuyuki Noborio and Kohshi Taguchi

E-mail: m.tomikawa@sakigakes.co.jp

## 【背景・目的】

前発表[1]で紹介した技術を適用することで、PTFE (Polytetrafluoroethylene)粉体に OH 基を付与することが可能であることが示唆された。これは、分散剤を使用せずに PTFE 粉体の親水化が可能である事を意味する。PTFE が水に分散することで、高い機能性をもつコーティング材料や塗料等への添加剤としての用途や、複合材料の原料等として応用できるため、PTFE 粉体に対する OH 基付与の検討を行った。

## 【方法】

PTFE の SAM (Self-Assembled Monolayer)処理を以下の手順で実施した。処理対象物は平均粒径  $10\mu\text{m}$  の PTFE 粉体である。使用した装置は当社製の粉体用単分子膜形成装置：SAMy-DφS である。SAM 膜形成の処理条件は[1]と同じである。評価は、水に沈んだ粉体を取り出し、乾燥させたのちに、PTFE 表面の官能基を FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) の ATR (Attenuated Total Reflection)法で解析することで行った。また、処理前後の PTFE 粉体を分散材なしで水に投入し、分散度合を目視と写真撮影でも観察した。

## 【結果】

ATR 法測定の結果を図 1 に示す。 $3400\text{cm}^{-1}$ あたりで分子間水素結合の OH 伸縮振動に対応するピークを確認した。これは、処理後 PTFE 粉体表面の先端に付与された OH 基と水の分

子間水素結合である [1]。

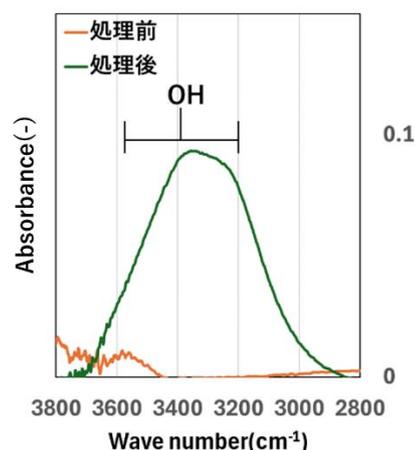


図 1. FT-IR ATR 法の測定結果

PTFE の水に対する分散度合の結果を図 2 に示す。処理前は水と PTFE 粉体が完全に分離していたが、処理後は分散して白濁した。

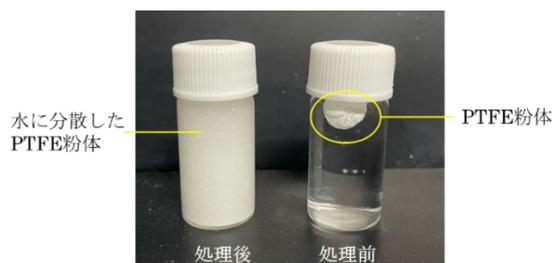


図 2. PTFE の水に対する分散度合

## 【考察】

水に対する PTFE の分散性が向上したのは、OH 基が付与されたからと考える。

## 【参考文献】

[1]富川弥奈ら, プラズマによる PTFE への OH 基付与, 本講演会

[2]竹内 雅人 安保 正一: マテリアルインテグレーション Vol.19 No.07 (2006)

## 電子線支援原子層エッチングにおける GaN 表面フッ素化反応

### Fluorination reaction of GaN surface using electron assisted Atomic Layer Etching

名大<sup>1</sup>, 九大<sup>2</sup> 泉 祐輔<sup>1</sup>, 堤 隆嘉<sup>1</sup>, 近藤 博基<sup>2</sup>, 関根 誠<sup>1</sup>, 石川 健治<sup>1</sup>, 堀 勝<sup>1</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Kyushu Univ.<sup>2</sup>, Izumi Yusuke<sup>1</sup>, Takayoshi Tsutsumi<sup>1</sup>, Hiroki Kondo<sup>2</sup>,

Makoto Sekine<sup>1</sup>, Kenji Ishikawa<sup>1</sup>, Masaru Hori<sup>1</sup>

E-mail: tsutsumi.takayoshi.j0@f.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに 窒化ガリウム(GaN)は、優れた電気的特性を持つ次世代パワーデバイス材料として注目されている。高速電子移動度トランジスタ (HEMT) をノーマリー・オフにするにはゲートリセス構造が重要であり、本構造を形成するエッチングには材料表面へのダメージ抑制が求められている。[1] エッチング時のイオン誘起ダメージ抑制のためプラズマ原子層エッチングプロセスが研究されているが[2], 我々はさらなるダメージ抑制のため、従来のイオン照射に代えて電子線照射による原子層改質プロセスの研究に取り組んでいる。GaN に対して電子と XeF<sub>2</sub> を同時に照射後の表面状態である化学結合や表面荒れの電子エネルギー依存性について調べた。

2. 実験方法 固体の XeF<sub>2</sub> を昇華させ GaN 表面に供給し、同時に電子線を照射することでフッ素化反応を実施した。XeF<sub>2</sub> 導入時のチャンバー圧力は  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa である。電子のエネルギーを 300 eV~1000 eV, 出力電流値を 20 $\mu$ A, 照射距離を 20 cm とし、電子線を照射した。照射時間ごとに In-situX 線光電子分光法 (XPS) を用いて化学結合状態を計測し、表面状態の経時変化を計測した。

3. 結果と考察 各電子エネルギーでのフッ素化反応における GaN 表面の組成比と電子ドーズ量との関係を Fig 1. に示す。

表面組成は GaN と同じ非弾性平均自由行程 (IMFP) を仮定して推定した。電子線照射量が  $1.6 \times 10^{16}$  electrons/cm<sup>2</sup> までのフッ素化反応では、いずれの電子エネルギーにおいても N/Ga と O/Ga は電子線照射量の増加とともに減少し、それに伴い F/Ga は急激に上昇した。一方、電子線照射量が  $1.6 \times 10^{16}$  electrons/cm<sup>2</sup> 以降では、500 eV の場合は緩やかに反応を続けるが、1000 eV の場合は反応が飽和した。これらの結果からフッ素化反応における電子の役割として、XeF<sub>2</sub> の解離と GaN の励起作用が挙げられる。C/Ga が計測限界以下にまで低下していることから、CF<sub>x</sub> などの揮発性生成物により脱離したと考えられる。また、Ga 3d のスペクトル形状の結果から、フッ素化ガリウム層は約 1nm 形成しており、表面組成比と類似した変化の傾向を確認できた。講演ではプロセス後の表面形態やダメージについても議論する。

#### 参考文献

[1] Q. Hu et al., IEEE Electron Device Lett. 39, 1377 (2018).

[2] S. Nakamura et al., Low damage atomic layer etching of GaN at high temperature, ISPlasma (2022).

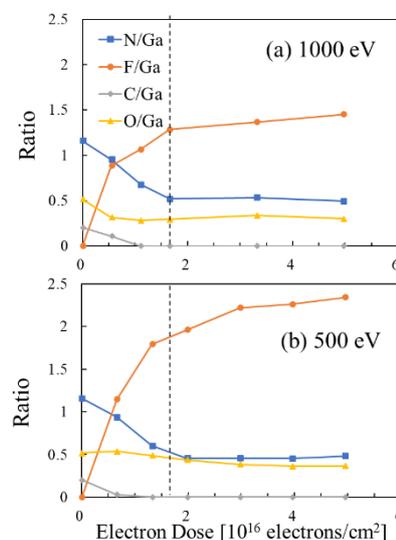


Fig 1. In situ XPS-analyzed surface compositional changes of GaN surface depended on the dosage of electron irradiation, and energy of (a) 1000 eV and (b)500 eV

## 酸素プラズマとギ酸蒸気による Pt の原子層エッチング時の表面反応

Surface Reactions during Atomic Layer Etching of Platinum by Oxygen Plasma and Formic Acid Vapor

名大 低温プラズマ<sup>1</sup>, AGC(株)<sup>2</sup>, °三輪 和弘<sup>1</sup>, ゲン ティ トイ ガー<sup>-1</sup>,

赤木 大二郎<sup>2</sup>, 岡東 健<sup>2</sup>, 堀 勝<sup>1</sup>, 石川 健治<sup>1</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, AGC Inc.<sup>2</sup>, °K. Miwa<sup>1</sup>, T.T.N. Nguyen<sup>1</sup>, D. Akagi<sup>2</sup>, T. Okato<sup>2</sup>, M. Hori<sup>1</sup>, K. Ishikawa<sup>1</sup>

E-mail: [miwa.kazuhiro.i8@f.mail.nagoya-u.ac.jp](mailto:miwa.kazuhiro.i8@f.mail.nagoya-u.ac.jp)

【はじめに】 Co, Ni, Pd, Pt 等の貴金属は難エッチング物質であるが、Chang らは CoPt や Ni, Ta 等を酸素プラズマ(電子密度  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , 0.3Pa)で改質(酸化)した後、有機酸蒸気 (~20kPa) の暴露により、その表面改質層を除去する原子層エッチングを報告した [1]。我々は、Pt 表面を低圧力(1 ~ 100Pa) 酸素のフローティングワイヤによる高密度プラズマ (~ $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) で処理した後に、同一チャンバー内でギ酸蒸気 (~1kPa) を暴露して表面酸化層を除去できることを報告した [2]。今回は、Pt の酸化とギ酸処理時の表面反応について報告する。

【実験方法】 スパッタ Pt 薄膜を Si ウェハ上に堆積し、約 10mm 四方の小片試料を作製した。試料をプロセスチャンバー内へ搬送し、低圧の酸素プラズマ[2, 3]で Pt 試料表面処理を行い、その後、同一チャンバー内で Pt 試料表面にギ酸蒸気 (Formic Acid Vapor: FAV) を暴露した。各処理後には試料を大気中へ搬送し、表面を XPS 分析した。また、酸素プラズマ処理とギ酸蒸気暴露を同一容器内で連続して繰り返すサイクル処理を行い、Pt 膜厚の変化量を XRR(X 線反射率)で測定した。

【結果と考察】 未処理 Pt, 酸素プラズマ処理後、ギ酸蒸気暴露後、の各試料表面の典型的な XPS Pt 4f スペクトルを Fig.1 に示す。酸素プラズマ処理後には  $\text{Pt}^{4+}$  ( $\text{PtO}_2$ ) によるピークが見られた。その後のギ酸蒸気暴露後には  $\text{Pt}^{4+}$  の化学シフト成分が消失していた。また、O1s ピーク強度も未処理 Pt と同程度まで減少しており、Pt 表面から酸化物が除去されたことが示唆された。

また、サイクル処理後には Pt 膜厚が減少していることを XRR 測定結果から確認した。このように、低圧酸素の高密度プラズマを利用することで、Pt の高酸化状態である  $\text{Pt}^{4+}$  からなる酸化層 ( $\text{PtO}_2$ ) が Pt 最表面上に生成され、この  $\text{PtO}_2$  がギ酸分子 ( $\text{HCOOH}$ ) と反応すると Pt ( $\text{HCOO}$ )<sub>2</sub> : bidentate formate [2] 等の脱離性の反応生成物を形成して  $\text{Pt}^{4+}$  ( $\text{PtO}_2$ ) が除去され、 $\text{Pt}^0$  が露出した時にセルフリミットで反応停止し、元の Pt 膜厚が減少したと推測される。

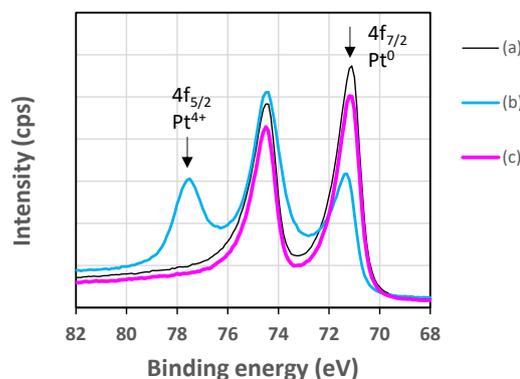


Fig. 1. X-ray Photoelectron spectra for narrow region of Pt 4f. (a) Pristine Pt, (b) Oxidized Pt surface, and (c) FAV-treated Pt oxide.

### 参考文献

- [1] J. K-C. Chen et al., J. Vac. Sci. Technol. A35, 05C304 (2017); *ibid.* A35, 05C305 (2017); X. Sang, et al., *ibid.* A38, 042603 (2020); *ibid.* A38, 042604 (2020).
- [2] T.T.N. Nguyen et al., AVS Symposium 2023, AP+PS-FrM-4 (2023); ISPlasma 2024, 05P-P1-14 (2024).
- [3] Z. Li et al., Surf. Sci. 529, 410 (2003).

## プラズマ誘起欠陥の発生と修復 ~希ガス種 (He, Ar, Xe) による違い~

Plasma-induced electronic defects ~ difference due to inert gas species~

産総研<sup>1</sup>, 九大<sup>2</sup> ○布村 正太<sup>1</sup>, 鎌滝 晋礼<sup>2</sup>, 古閑 一憲<sup>2</sup>, 白谷 正治<sup>2</sup>

AIST<sup>1</sup>, Kyushu Univ.<sup>2</sup>, °S. Nunomura, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani

E-mail: s.nunomura@aist.go.jp

先端ロジック半導体の作製において、シリコン (Si) や絶縁膜の加工にプラズマエッチング技術が多用される。このエッチングでは、原子レベルでの加工形状の制御に加え、下地材料へのダメージ (不純物残留、格子欠陥や構造変化) を抑止することが要求されており、通常、活性種やイオンが高度に制御される [1,2]。しかしながら、ダメージの形成は、材料やプロセス条件により変化するため十分に明らかにされていない。今回、表面欠陥 (ダングリングボンド (DB) やアモルファス化) の形成過程に関する基礎的な知見を得る目的で、水素終端 Si 表面上に希ガスプラズマを照射し、欠陥形成における希ガス種 (He, Ar, Xe) の効果を調査した。

図 1 に実験装置の概要を示す。容量結合型高周波放電装置内の接地電極 (GND) 上に SOI (silicon on insulator) 基板を設置し、希ガスプラズマを照射した。プラズマの生成条件は、ガス圧 0.3 Torr、放電周波数 60 MHz、放電電力 5 W、peak-to-peak 放電電圧約 50 V とした。プラズマ照射時間を 10  $\mu$ s から 100 s へ変化させ、SOI 表面に発生する DB 欠陥と表面近傍のアモルファス化を実時間その場観測した。DB 欠陥を検出する目的で、SOI 内部を流れる光電流を計測した。SOI には、p 型結晶シリコン (300 nm、66-134  $\Omega$  cm、100 配向) を用いた。SOI はプラズマ照射前に DHF 洗浄し、表面の自然酸化膜を除去し水素終端した。また、プラズマ照射に伴うアモルファス化を観察する目的で、分光エリプソメトリー計測を行った。データ解析では、アモルファス層に Tauc-Lorentz モデルを用い、その膜厚と膜密度を決定した。

図 2 に、He プラズマ照射に伴う SOI 基板の光電流 ( $I_p$ ) の時間変化を示す。図より、光電流は、He プラズマの照射に伴い減少し、SOI 表面に欠陥が発生することが確認できる。この光電流の減少は、照射時間の増大とともに大きくなり、より多くの欠陥が形成されることがわかる。一方、He プラズマの照射後、光電流は回復する。この光電流の回復は、欠陥の修復を意味する。但し、長時間照射 (100 ms 以上) の場合、光電流の回復は見られず、修復困難な欠陥が SOI 上に形成されることが示唆される。

講演では、実験結果の詳細を説明し欠陥形成のメカニズムを考察する。本研究の成果は、科研費 (23K03374, 24H00205) の助成を受けられました。

[1] S. Nunomura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56**, 363002 (2023).

[2] S. Nunomura et al., *J. App. Phys.* **135**, 053301 (2024).

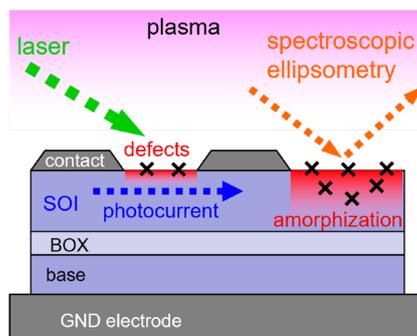


図 1 SOI 表面の欠陥とアモルファス化のその場検出。光電流計測と分光エリプソメトリー。

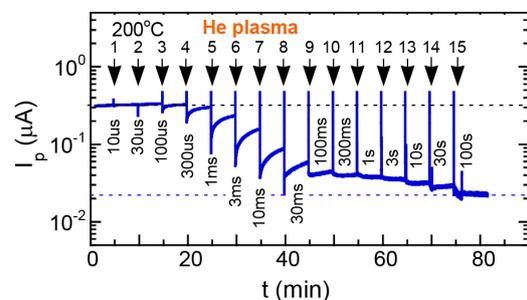


図 2 He プラズマ照射に伴う光電流 ( $I_p$ ) の時間発展。放電時間を 10  $\mu$ s から 100 s へ増加。放電のタイミングを矢印で示す。GND 電極温度 200°C。

## プラズマ誘起欠陥の発生と修復～アニールにおける雰囲気ガスの効果～ Generation and recovery of plasma-induced defects ~ annealing gas effects ~

産総研<sup>1</sup>, 名大<sup>2</sup> ○布村 正太<sup>1</sup>, 堤 隆嘉<sup>2</sup>, 堀 勝<sup>2</sup>

AIST<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, °S. Nunomura, T. Tsutsumi, M. Horii

E-mail: s.nunomura@aist.go.jp, tsutsumi@plasma.engg.nagoya-u.ac.jp

先端半導体デバイスでは、酸化膜/シリコン (SiO<sub>2</sub>/Si) 界面における欠陥 (例えば、格子欠陥、ダングリングボンドや不純物等) が、デバイス性能や信頼性の低下に深く関与する [1]。そのため、界面における欠陥の発生と修復を理解しこれらの欠陥を抑止することが必要である。界面欠陥は、通常、デバイス作製時の成膜、エッチング、アニール等のプロセスにより、意図せず導入されるが、その詳細は理解されていない。今回、Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> プラズマを熱酸化膜付きシリコンウエハに照射し、その後、異なるガス雰囲気 (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) でアニール (100-400°C) を施し、SiO<sub>2</sub>/Si 界面の欠陥の発生と修復を調査したので報告する。

図1に実験装置の概要を示す。二周波容量結合型プラズマ装置を用いてプラズマ照射実験を行った。装置内にガス (Ar, O<sub>2</sub>, or H<sub>2</sub>) を導入し、上部電極に高周波(100MHz)100W を供給し、下部電極に低周波(2MHz)を印加することで、イオンエネルギーを制御したプラズマを生成した。下部電極上に、構造 (thermal SiO<sub>2</sub> / n-type FZ Si(525μm) / thermal SiO<sub>2</sub>) を有するサンプルを設置した。酸化膜 (thermal SiO<sub>2</sub>) の膜厚 (5 or 10nm) 及びイオンエネルギー (50 or 300eV) を変え照射実験を行った。その後、サンプルにアニール処理 (100-400°C, 30min, Ar, N<sub>2</sub>, or H<sub>2</sub>@23Torr) を施した。SiO<sub>2</sub>/Si 界面の欠陥は、基板 Si の少数キャリアのライフタイムにより評価した。ライフタイムの測定には QSSPC 法を用いた。

図2に、酸化膜厚 5nm のサンプルにおける O<sub>2</sub> プラズマ照射及び異なるガス雰囲気でのアニールに伴うライフタイムの変化を示す[2]。プラズマ照射に伴い、ライフタイムは低下し、界面欠陥が発生することが確認できる。一方、アニールでは、ライフタイムが回復することから、プラズマ照射によって形成された界面欠陥が修復されることがわかる。この欠陥の修復は、アニール温度が高く、かつ、水素ガス雰囲気、より高い効果が得られることが示される。この結果は、水素が欠陥の終端 (不活性化) に重要な役割を担うことを意味する。この水素終端の効果は、高イオンエネルギー照射の場合で更に重要であることも図より確認できる。講演では、実験結果の詳細を説明し、アニール時における水素の役割とそのメカニズムを考察する。

謝辞：本研究の成果は科研費 (23K03374) の助成を受け得られた。プラズマ照射実験は、名古屋大学低温プラズマ科学研究センターにおける共同利用・共同研究として実施された。

[1] S. Nunomura, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56**, 363002 (2023).

[2] S. Nunomura *et al.*, to be submitted.

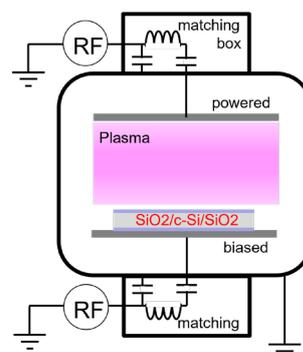


図1 プラズマ照射実験装置。イオンエネルギーを制御してサンプルに照射。

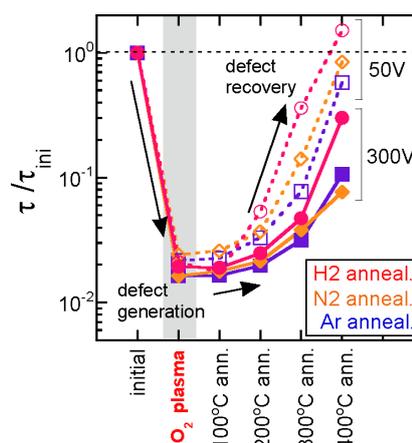


図2 キャリアのライフタイム測定の結果。ライフタイムはプラズマ照射に伴い減少し、アニールにより回復する。回復は、アニール温度及び雰囲気ガスに依存[2]。

# SiO<sub>2</sub>/Si 構造におけるプラズマ誘起ダメージによる電流電圧特性変化の統計的解析 Statistical Analysis of *I-V* Characteristic Changes by Plasma-Induced Damage in SiO<sub>2</sub>/Si Structures

京大院工, °黒沼 舜也, 郷矢 崇浩, 占部 継一郎, 江利口 浩二

Kyoto Univ., °Shunya Kuronuma, Takahiro Goya, Keiichiro Urabe, Koji Eriguchi

E-mail: kuronuma.shunya.78c@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】 プラズマによる超微細加工は、半導体デバイス加工の中核をなすプロセスである。しかし、加工中にプラズマ誘起ダメージ (PID) によって被加工材料表面で欠陥が形成されることが問題となっている。PID の評価として、デバイスの電気特性測定が行われてきた[1]。例えば、金属-絶縁膜-半導体 (MOS) 構造における金属電極に水銀を利用する解析手法がある[2]。しかし、その電極面積は欠陥形成領域のスケールに比べて大きく、PID パラメータ測定値が平均化されることが懸念される[3]。本研究ではこの平均化の影響に着目した。SiO<sub>2</sub>膜におけるPIDを例に、水銀プローバならびにより面積の小さいMOS構造を用いた電気特性変動の統計的解析を行った。

【実験】 p型Si基板上に原子層堆積法 (ALD) でSiO<sub>2</sub>膜を約10 nm形成させたサンプルに対して、誘導結合型プラズマ (Arガス, 2.7 Pa, |V<sub>Dc</sub>|=200 V) を用いてプラズマ曝露を行った。プラズマ曝露前 (Ref) および曝露後 (Dam) のサンプルに対し、水銀プローバでHg/SiO<sub>2</sub>/Si構造のリーク電流-電圧 (*I-V*) 特性を約180点ずつ測定した (Fig. 1(a))。印加電圧は0 Vから-10 V (Ref) または-30 V (Dam) まで連続的に掃引した。また、RefおよびDamに対してAl電極をパターニングすることで、MOS (Al/SiO<sub>2</sub>/Si) 構造を作製し、セミオートプローバで*I-V*特性を1000点ずつ測定した (Fig. 1(b))。ここでの印加電圧領域は、ともに0 Vから-30 Vとした。

【結果及び考察】 水銀プローバによる*I-V*特性測定結果をFig. 1(c)に示す。リーク電流値の急激な増大は、SiO<sub>2</sub>膜が絶縁破壊したことを表す。図から、中電圧領域 (4~8 V) においてDamのリーク電流値が減少していることがわかる。これはPIDによりSiO<sub>2</sub>膜中に電子捕獲準位が形成されたためである。次に、電荷注入による欠陥蓄積が絶縁破壊を決定する機構[4]に着目し、絶縁破壊に至るまでの総電荷注入量 ( $Q_{\text{Ramp}}$ ) による解析を行った。結果をFig. 2に示す。ワイブル分布での真性破壊領域でPIDによる $Q_{\text{Ramp}}$ 値の減少が確認できる。(なお、従来の絶縁破壊電圧 ( $V_{\text{BD}}$ ) 分布解析では、Refに比べDamの $V_{\text{BD}}$ が大きくなる現象が観測されている。) 一方、PIDを受けたDamの $Q_{\text{Ramp}}$ 値がRefよりも大きくなっている領域がある。これは|V<sub>Bias</sub>|=6 V付近でDamに見られるリーク電流値増大 (Fig. 1(c)の長鎖線"Local Leak") によるものである。そこで、より面積の小さいMOS構造 (Al電極) を用いた統計的解析を行った。その結果をFig. 3に示す。Fig. 3の縦軸はリーク電流密度 (真性モードのみ抽出) である。MOS構造ではPIDによる電子捕獲準位形成によるリーク電流値減少ならびに|V<sub>Bias</sub>|>6 Vでの"Local Leak" (準位形成によるホッピング伝導) に対応する電流値増大が確認できる。このことから、Fig. 1(c)で見られた"Local Leak"は、局所的なホッピング伝導が統計的に加算され、平均化された結果と考えられる。

【おわりに】 *I-V*特性測定を用いたSiO<sub>2</sub>/Si構造におけるPID解析に対し、 $Q_{\text{Ramp}}$ 値による絶縁破壊評価手法を提案した。一方、面積の異なるMOS構造の統計的解析により、観測される*I-V*特性変動の本質的機構を議論した。PIDは原子スケールでの欠陥形成であり、その局所的な機構を正確に理解するためには、本研究で示したような統計的解析が有効である。

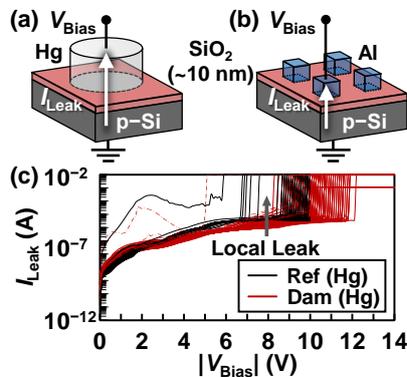


Fig. 1 *I-V* measurement of (a) Hg/SiO<sub>2</sub>/Si and (b) Al/SiO<sub>2</sub>/Si structures. (c) *I-V* characteristics for Ref (Hg) and Dam (Hg).

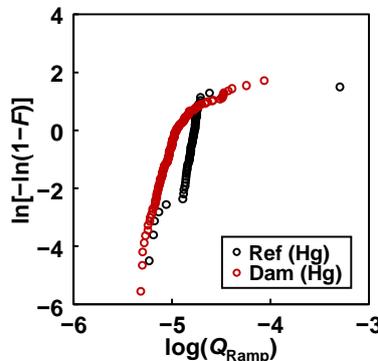


Fig. 2 Weibull plots of  $Q_{\text{Ramp}}$  for Ref (Hg) and Dam (Hg).

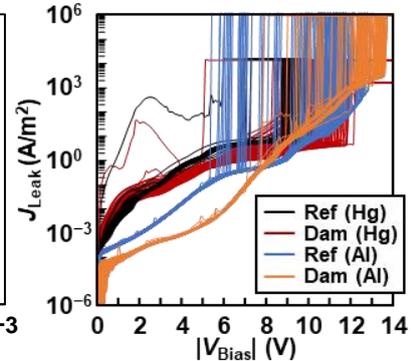


Fig. 3 Leakage current density as a function of bias voltage ( $J_{\text{Leak}} - V_{\text{Bias}}$ ) for Ref and Dam devices.

[1] K. Eriguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, 040101 (2021). [2] T. Kuyama et al., Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 06JD03 (2018). [3] K. Eriguchi and K. Urabe, Proc. DPS, p. 17 (Nagoya, 2023). [4] I. C. Chen et al., IEEE Trans. Electron Devices **32**, 413 (1985).

## GaN 塩素プラズマ加工におけるダメージ発生に対する添加ガス種依存

## Dependence of Additive Gas Species on GaN Dry Etching Damage using Chlorine Plasma

ソニーセミコンダクタソリューションズ (株)

○増田 康平<sup>1</sup>, 石野 嵩弥<sup>1</sup>, 財前 義史<sup>1</sup>, 釘宮 克尚<sup>1</sup>, 萩本 賢哉<sup>1</sup>, 岩元 勇人<sup>1</sup>Sony Semiconductor Solutions Corp<sup>1</sup>,○Kohei Masuda<sup>1</sup>, Takaya Ishino<sup>1</sup>, Yoshifumi Zaizen<sup>1</sup>, Katsuhisa Kugimiya<sup>1</sup>,Yoshiya Hagimoto<sup>1</sup>, Hayato Iwamoto<sup>1</sup>

E-mail: Kohei.Masuda@sony.com

## 1. はじめに

III-V族半導体である窒化ガリウム半導体 (GaN) を用いたデバイスの開発が進んでおり、微細化が進む GaN HEMT パワーデバイスや発光デバイスにおいては、プラズマに起因するダメージによる特性劣化が懸念される<sup>[1][2][3]</sup>。GaN をエッチングする際には塩素系のプラズマを用いて加工を行うのが一般的であるが、ガス種とダメージの関係は未解明なことが多い。そこで、 $\text{BCl}_3$  や  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  といった塩素以外の元素を含むガスを用い、ラジカル・イオン種を変化させた際のダメージを評価した。

## 2. 実験

上部コイル 13.56MHz、下部バイアス 12.5MHz の ICP エッチング装置を用いた。圧力 0.5Pa、コイル/バイアスパワーは CW で 300W/50W、下部ステージ温度は 20°C で処理、エッチングガスは、トータル流量を揃えて  $\text{Cl}_2/\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ 、 $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{Cl}_2/\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  単ガス及び  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 、 $\text{Cl}_2/\text{Kr}$ 、 $\text{Cl}_2/\text{Xe}$  で評価した。ダメージ評価として Cathodoluminescence (CL) 法を用い、ダメージをバンド端発光に対する Yellow luminescence の発光強度で規格化することで定義した。また、イオンの侵入によるダメージを想定し、SRIM (Stopping and Range of Ions in Matters) を用いて侵入深さを計算した。

## 3. 結果及び考察

Fig.1 に CL 法で測定した GaN のプラズマダメージ量とガスの SRIM シミュレーションによる侵入深さの関係を示す。エッチングガスの  $\text{Cl}_2$  に  $\text{BCl}_3$  や  $\text{SiCl}_4$  添加したガス系では、ダメージが増加する傾向にあり、添加ガスに含まれる B や Si の侵入深さの傾向と一致していた。しかし、添加ガスとして  $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2$  を使用したガス系では、添加ガスの無い  $\text{Cl}_2$  によるダメージと同等の低い結果が得られ、シミュレーションの侵入深さの傾向と一致しない。 $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2$  添加では、GaN 表面が  $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2$  と反応し、 $\text{O}_2$  による表面酸化によるイオン侵入の低減、Ga と N の結合によるダメージ層の修復といったラジカルの表面反応が影響していることがエッチレート評価より示唆された。

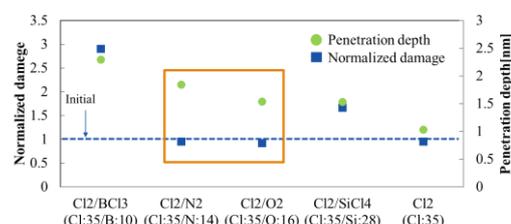


Figure 1. Mass dependence of plasma induced damage (Cathodoluminescence) and Simulated Mass dependence of ion penetration depth (SRIM simulation)  
Normalized damage=Yellow luminescence emission/Band-edge emission

[1] J.Yu *et al.*, Crystals, 11(4), 403 (2021) [2] J.He *et al.*, Adv. Electron. Mater **2021**, 7,2001045

[3] P.Perlin *et al.*, Proc. Of SPIE **2004**, Vol.5365

## 紫外光照射時の GaN 表面エッチング反応機構

## Surface reactions of photo-assisted etching of gallium nitrides, GaN

名大<sup>1</sup>, 名大低温プラズマ<sup>2</sup> ○(M2)高橋 遼人<sup>1</sup>, 酒井 流星<sup>1</sup>, 石川 健治<sup>2</sup>, 関根 誠<sup>2</sup>,  
堤 隆嘉<sup>2</sup>, 堀 勝<sup>2</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Univ. cLPS<sup>2</sup> °Ryoto Takahashi<sup>1</sup>, Ryusei Sakai<sup>1</sup>, Kenji Ishikawa<sup>2</sup>, Makoto  
Sekine<sup>2</sup>, Takayoshi Tsutsumi<sup>2</sup>, Masaru Hori<sup>2</sup>

E-mail: takahashi.ryoto.c7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

はじめに: 窒化ガリウム(GaN)は、次世代パワーデバイス材料として注目されており、応用先として高速電子移動度トランジスタ(HEMT)があげられる。デバイス作製にはエッチングが必要であり<sup>1)</sup>、低ダメージエッチングを目指す上で光エッチングの実現が期待される<sup>2)</sup>。今後、光プロセスを確立するには脱離過程ならびに脱離生成物を解明していく必要がある。そこで、本研究では GaN のバンドギャップの性質を活かし、光照射による GaN 表面反応機構を調査した。

実験方法: Si 上に有機金属気相成長(MOCVD)法で成膜された 1.2 μm 厚さの GaN を用いた。真空装置 (<10<sup>-5</sup> Pa 以下) 内に試料を設置し、Nd:YAG レーザーの 4 倍波 (波長 266 nm) を照射し、表面から光イオン化脱離する化学種を、負電圧(約-2.5 kV)を印加する引き込み電極によって捕集・収束し、リフレクトロン型飛行時間検出質量分析器を通して、マイクロチャンネルプレート(MCP)でパルスカウントした出力信号をオシロスコープにて観測することで検出した。光強度を減衰器 (ND フィルター)、照射面積を絞りによって変え、パワーメータで光強度を調整して試料に照射し、光イオン化脱離した化学種と脱離過程について調査するため、質量分析にて計測した。

実験結果: レーザー光を直径 φ 2.0 mm、レーザーパワーを 2~3 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲で調整し、照射

時の GaN から光イオン化脱離した化学種の質量スペクトルを図 1 に示す。2.0 mJ/cm<sup>2</sup> 以上で光イオン化した Ga<sup>+</sup>が検出される。2.5 mJ/cm<sup>2</sup> 以上では N<sub>2</sub><sup>+</sup>の脱離が顕著になり、光強度依存的に増加した。3.0 mJ/cm<sup>2</sup> 以上では、Ga<sub>2</sub><sup>+</sup>や Ga<sub>2</sub>O<sup>+</sup>といった Ga クラスターの脱離が見られるので、熱化の影響が大きく、光熱効果による脱離量増加と解釈できる。また、同条件で表面を塩化した GaN に対してレーザー照射を行ったところ、Ga<sup>+</sup>の大幅な脱離量増加がみられた。3.0 mJ/cm<sup>2</sup> 以上でも Ga クラスターが検出されなかったことから、表面結合状態が変わり、脱離条件が変化したと考えられる。

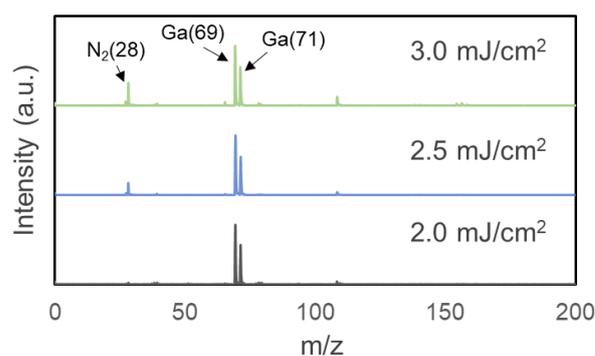


Fig. 1. Mass spectra of photo-assisted ionization products desorbed from GaN surface at different 266-nm-wavelength laser powers of 2.0, 2.5, and 3.0 mJ/cm<sup>2</sup>. A laser orifice was fixed at φ2.0 mm.

## 参考文献:

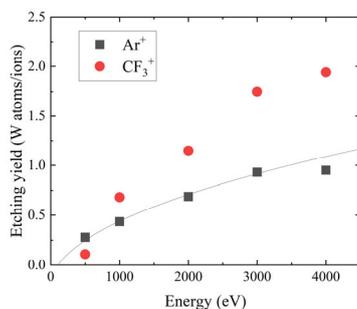
- [1] K. Kataoka *et al.*, Surf. Interface Anal. **44** (2012) 709
- [2] T. Yatsui *et al.*, Beilstein J. Nanotechnol. **4** (2013) 875885

CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオン照射によるタングステン系マスクのエッチングイールド評価Etching of tungsten-based mask materials by CF<sub>3</sub><sup>+</sup> ion irradiation阪大院工<sup>1</sup>, Samsung Electronics<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Hojun Kang<sup>1</sup>, 川畑 峻大<sup>1</sup>, Nicolas A. Mauchamp<sup>1</sup>, 伊藤 智子<sup>1</sup>,Erin Joy Capdos Tinacba<sup>1</sup>, Song-Yun Kang<sup>2</sup>, Jiwon Son<sup>2</sup>, Dongkyu Lee<sup>2</sup>, 唐橋 一浩<sup>1</sup>, 浜口 智志<sup>1</sup>Osaka Univ.<sup>1</sup>, Samsung Electronics<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Hojun Kang<sup>1</sup>, Kawabata Shunta<sup>1</sup>, Nicolas A. Mauchamp<sup>1</sup>,Tomoko Ito<sup>1</sup>, Erin Joy Capdos Tinacba<sup>1</sup>, Song-Yun Kang<sup>2</sup>, Jiwon Son<sup>2</sup>, Dongkyu Lee<sup>2</sup>,Kazuhiro Karahashi<sup>1</sup>, and Satoshi Hamaguchi<sup>1</sup>

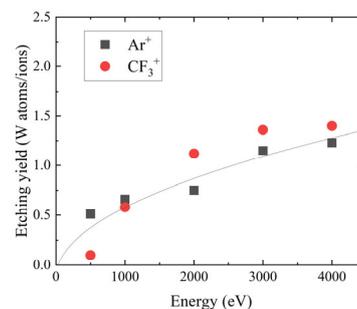
E-mail: kang@ppl.eng.osaka-u.ac.jp

[背景] 高密度メモリデバイスの需要の増加に伴い、スマートフォン、データセンター、AI 技術の進展により、先端デバイスの製造プロセスとして高アスペクト比 (HAR) エッチング技術が重要となっている。従って、高エネルギーイオンを用いたプラズマエッチング技術の開発、特に高エネルギーイオン照射下で耐性のあるマスク材料の開発が必要である。タングステン系ハードマスクは、従来の Si または C 系ハードマスクに代わる候補材料の一つである。本研究では、エッチングに使われるフルオロカーボンプラズマに着目し、CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンにおけるタングステン系ハードマスクのエッチング特性を明らかにすることを目的としている。

[実験] 本研究では、質量分離イオンビーム装置を使用し、W および WSi 試料表面に 500 から 4000 eV の範囲で高エネルギーの Ar<sup>+</sup>および CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンをそれぞれ  $1 \sim 2 \times 10^{17}$  のイオンドーズで照射した。イオン照射後、プロファイラを用いてエッチング深さを測定して得たエッチングイールドを分子動力学の結果と比較した。表面の原子組成および化学結合の変化は、X線光電子分光分析法 (XPS) により評価した。図 1 に、W と WSi 試料に Ar<sup>+</sup>と CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンを照射した場合のエッチングイールドを比較した結果を示す。W の低エネルギー領域では Ar<sup>+</sup>イオンに比べて CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンによるエッチングイールドが高くなっていて、高エネルギー領域では逆転し CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンによるエッチングイールドが高くなっている。イールドのデータと XPS の分析結果から、低エネルギーでは CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンの炭素により W-C 混合層が形成されエッチングが抑制されるが、高エネルギーではフッ素原子による化学エッチングでエッチングが促進されると考えられる。Ar<sup>+</sup>イオンは主に物理的エッチングで W をエッチングし、エネルギーが増加するにつれて、CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンのエッチングイールドが高くなることを示している。



(a) W のエッチングイールド

(b) WSi<sub>0.36</sub> のエッチングイールド図 1 Ar<sup>+</sup>、CF<sub>3</sub><sup>+</sup>イオン照射による W 及び WSi<sub>0.36</sub> のエッチングイールド

## 酸素及び塩素イオンによるルテニウム表面のエッチング反応

### Ruthenium (Ru) etching by energetic oxygen and chlorine ions

阪大院工<sup>1</sup>, 日立製作所<sup>2</sup> ◯(M1) 柳沢 拓真<sup>1</sup>, 伊藤 智子<sup>1</sup>,

今井 雅也<sup>2</sup>, 三浦 勝哉<sup>2</sup>, 松井 都<sup>2</sup>, 唐橋 一浩<sup>1</sup>, 浜口 智志<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, R&D Group, Hitachi Ltd.<sup>2</sup>, °Takuma Yanagisawa<sup>1</sup>, Tomoko Ito<sup>1</sup>,

Masaya Imai<sup>2</sup>, Katsuya Miura<sup>2</sup>, Miyako Matsui<sup>2</sup>, Kazuhiro Karahashi<sup>1</sup>, Satoshi Hamaguchi<sup>1</sup>

E-mail: t.yanagisawa@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

[背景]現在, 半導体デバイス素子はさらなる微細化による高性能化および高集積化が求められている. しかしながら, Cu 配線による微細化は配線抵抗の増大等のため限界に近付いており, 新たな材料の開発が不可欠となっている. Ru はプラズマを用いた直接加工性に優れるため代替材料の候補として開発が進んでいる. Ru エッチングプロセスにおいて, O<sub>2</sub> ガスに Cl<sub>2</sub> ガスを混合したプラズマを用いて効率的にエッチングされることが示されたが<sup>1</sup>, プラズマ中のイオンおよびラジカルが Ru エッチング反応に与える効果は明らかになっていない. 本研究では質量分離イオンビーム装置を用いてプラズマ中に含まれる O<sup>+</sup>および Cl<sup>+</sup>の個々の反応性を評価した<sup>2</sup>.

[実験]本実験では, 1000~4000 eV の範囲の O<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>および Ne<sup>+</sup>イオンを Ru 試料に照射しエッチングイールドを測定することで, O<sup>+</sup>および Cl<sup>+</sup>が Ru エッチング反応に与える化学的な効果について評価した. またイオン照射後の試料は X 線光電子分光法(XPS)を用いて表面の原子組成及び化学結合状態を測定することで, イオン照射による表面層を評価した.

[結果]下図は個々のイオンの Ru に対するエッチングイールドの測定結果である. Ar<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>は物理的にエッチングが進行するため, 質量の近い Ar<sup>+</sup>と Cl<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>と O<sup>+</sup>を比較することで, それぞれ化学的な影響を評価した. Ar<sup>+</sup>と Cl<sup>+</sup>を比較すると, 高エネルギーで Cl<sup>+</sup>のエッチングイールドが Ar<sup>+</sup>よりも上昇しており, 化学的にエッチングを促進している. O<sup>+</sup>と Ne<sup>+</sup>を比較すると, 低エネルギーの O<sup>+</sup>のエッチングイールドが Ne<sup>+</sup>より減少しており, 低エネルギーでエッチングを抑制している. O<sup>+</sup>照射後, XPS 分析より表面から数 nm 程度の反応層が形成されてエッチングが抑制されたと考えられる.

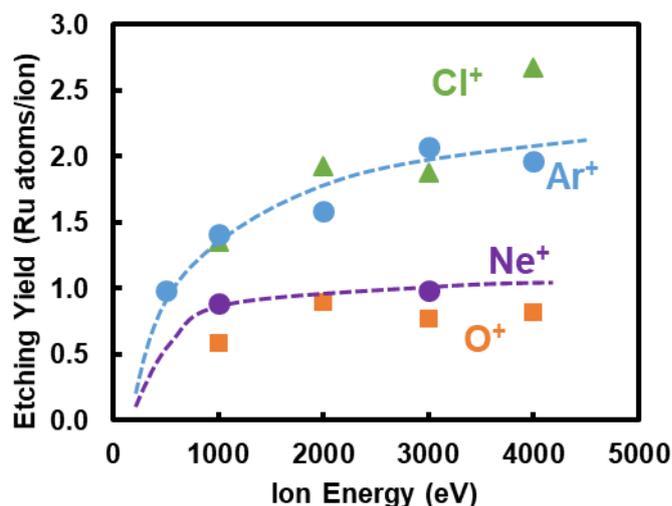


図 イオン照射による Ru エッチングイールド

### 文献

- [1] C. C. Hsu, J. W. Coburn, D. B. Graves, "Etching of ruthenium coating in O<sub>2</sub><sup>-</sup> and Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> containing plasmas", Journal of Vacuum Science and Technology, A, Vol. 24 (2006), pp. 1-8
- [2] K. Karahashi, and S. Hamaguchi, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 224008(2014)

## 反応性大気圧熱プラズマジェットを用いたフォトレジストの 超高速エッチングにおける表面温度計測

### Measurement of photoresist Surface Temperature during Ultra-fast Etching by Reactive Atmospheric-pressure Thermal Plasma Jet

広大院先進理工 ○松本響平, Jiawen Yu, 花房 宏明, 東 清一郎

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

○K. Matsumoto, Jiawen Yu, H. Hanafusa, and S. Higashi

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

序> スピンコートによるフォトレジスト(PR) 塗布後のウェハ端部には、エッジビードが形成される。これは露光工程の妨げとなり、また剥離によりパーティクルを生じて歩留まり低下の要因となる[1]。そのため、現在は有機溶剤により除去する Edge Bead Removal (EBR) 工程が導入されている。しかし有機溶剤の最終廃液処分に伴うCO<sub>2</sub>排出量の削減は、カーボンニュートラル達成の上で解決しなければならない課題である。有機廃液低減のアプローチとして大気圧プラズマを用いた有機物エッチングは長年研究されている。我々は Ar と O<sub>2</sub> を用いた反応性大気圧熱プラズマジェット(R-TPJ) 照射により局所的な加熱と同時に酸素ラジカルを PR に供給することで 61.5 μm/s と高いエッチングレートを報告してきた[2]。本研究では、光学干渉非接触温度測定法(OICT)を用いてエッチングプロセス中の PR 表面の温度測定を行い、R-TPJエッチングにおける表面温度とエッチングレートの関係について調査を行った。

実験> Si (100)ウェハ上にスピンコートを用いて PR (東京応化工業株式会社製、TSMR iP3300 17cP) を 0.7 μm 堆積させ、130 °C で 2 分間ベーク処理したサンプルに対して電極間距離 ES=2 mm、噴出孔径 φ 1 mm、Ar 流量 f<sub>Ar</sub>=2.0 L/min、O<sub>2</sub> 流量 f<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.8 L/min、基板間距離 d = 0.5 mm、スキャン速度 v = 200 mm/s の条件で放電電流 I = 20 ~ 65 A の範囲で変化させながら R-TPJ を PR と Si (100)ウェハに照射した。このとき、Fig. 1 に示すように裏面から波長 1310 nm、出力 40 mW の赤外レーザを照射し、PR を塗布したサンプルからの反射光を倍率 5 倍の対物レンズと近赤外線領域に感度を持つハイスピードカメラ (HSC) で捉え、Si (100)ウェハからの反射光をフォトダイオード(PD)で捉えた。PD によって観測した反射率波形から熱伝導方程式と光学干渉解析を組み合わせたシミュレーションによりフィッティングし、R-TPJ のパワープロファイルを確認させた。このパワープロファイルから HSC によって観測した干渉パターンに界面熱抵抗(ITR)を考慮し、フィッティングすることで PR 表面の温度を見積もった[3]。その後、R-TPJ 照射部の PR 断面を SEM で観察し、エッチングレートを評価した。

結果及び考察> I を 20 ~ 65 A の範囲で変化させたときの PR 表面の温度変化を Fig. 2 に示す。全ての条件において最高温度の 90%以上となる加熱時間が 7 ms 程度のミリ秒領域で R-TPJ による加熱が行われていることが確認された。I に対する最高温度とエッチングレートを Fig. 3 に示す。放電電流の増大とともに PR 表面の最高温度が上昇し、I = 65 A の時に 745 K となった。エッチングレートは I = 60 A の時に最大 84.2 μm/s となった。

結論> エッチング中の PR 表面の温度解析の結果から、放電電流が R-TPJ の加熱効果およびエッチングレートに大きく影響を及ぼすことが示唆されており、最大 84.2 μm/s という極めて高速なエッチングレートを観測した。

[1] S. Shiratori, and T. Kubokawa, Phys. Fluids 27, 102105 (2015).

[2] H. Kato, H. Hanafusa, and S. Higashi, 2022 Int. Symp. Semiconductor Manufacturing (ISSM 2022), Tokyo, Dec. 12-13.

[3] Jiawen Yu, H. Hanafusa, and S. Higashi, 2024 Appl. Phys. Express 17 036502.

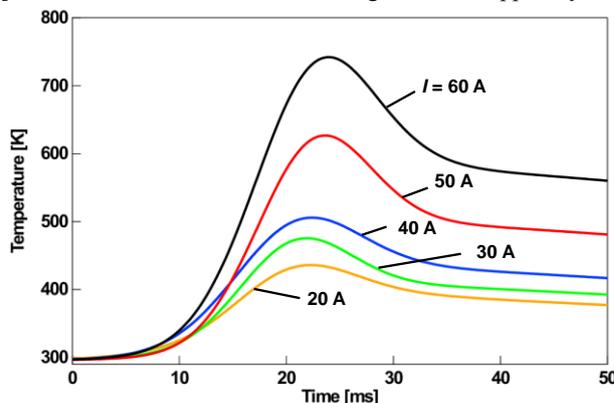


Fig. 2. Temperature variation of photoresist surface measured by OICT.

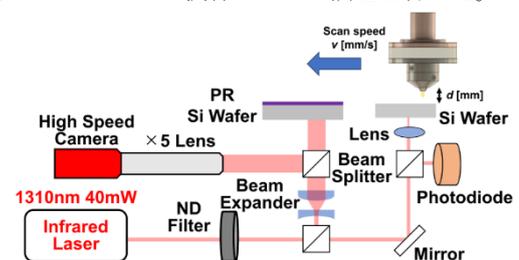


Fig. 1. Schematic of OICT system with R-TPJ.

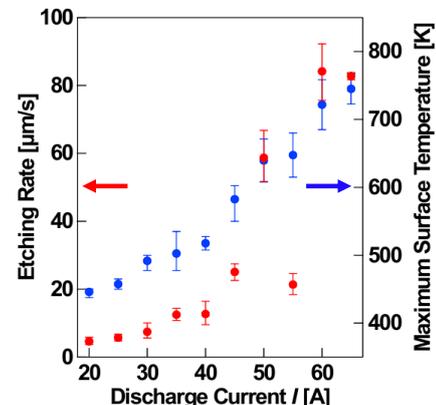


Fig. 3. Etching rate and Maximum surface temperature of photoresist surface with respect to discharge current.

# 高アスペクト比ホール内におけるラジカルの付着確率の輸送への影響

## Effects of Radical Sticking Probability on Transport in High-Aspect-Ratio Holes

名大院工<sup>1</sup>, 名大プラズマ<sup>2</sup> (M1) 来島 拓海<sup>1</sup>, 堤 隆嘉<sup>2</sup>, 関根 誠<sup>2</sup>, 堀 勝<sup>2</sup>, 石川 健治<sup>2</sup>

Nagoya Univ. Eng.<sup>1</sup>, Nagoya Univ. cLPS<sup>2</sup> Takumi Kurushima<sup>1</sup>, Takayoshi Tsutsumi<sup>2</sup>,

Makoto Sekine<sup>2</sup>, Masaru Hori<sup>2</sup>, Kenji Ishikawa<sup>2</sup>

E-mail: kurushima.takumi.m4@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに 近年、3D フラッシュメモリのメモリ積層数の増加に伴い、メモリホール作製に高アスペクト比エッチング技術が必要不可欠となっている。高アスペクト比エッチングにおいて生じるエッチング速度の低下や形状異常の発生といった課題は高アスペクト比ホール内での粒子輸送が大きく関係しており、その中でも側壁でのイオンの衝突確率やラジカルの付着確率(付着係数)は非常に重要なパラメータである。そこで、我々はラジカルの付着確率の定量的な解明に向けて新たな計測手法の構築に取り組んだ。

2. 計算方法 アスペクト比 1、5、10 の円筒配管を通るラジカルの通過確率を算出するモンテカルロシミュレーションを行った<sup>[1]</sup>。

3. 実験方法 CCP 装置に C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar/O<sub>2</sub> の混合ガスを導入し、流量はそれぞれ 24/102/24 sccm、RF 電力 (13.56MHz) は 100 W、プロセス圧力は 1 Pa に設定した。装置に四重極形質量分析計 (QMS) を取り付け、QMS 先端のオリフィスのアスペクト比を変えることで、異なるアスペクト比のオリフィスを通じたラジカルを計測した。

4. 実験結果と考察 アスペクト比(AR)1、5、10 の円筒配管のラジカル通過確率を求めた計算結果を Fig.1 に示す。粒子の通過確率は AR の増加に伴い減少し、同じ AR 下でも付着係数が大きい粒子ほど通過確率が減少した。実験では主なラジカル種として CF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、

C<sub>3</sub>F<sub>5</sub> を計測した。代表的な CF<sub>3</sub> の実験結果を Fig.2 に示す。縦軸の強度はラジカルのオリフィス通過量を示し、AR の増加に伴い減少した。計算結果と同じ傾向であることから、これらの実験結果と計算結果を組み合わせるとラジカルの微細孔内での付着確率について議論する。

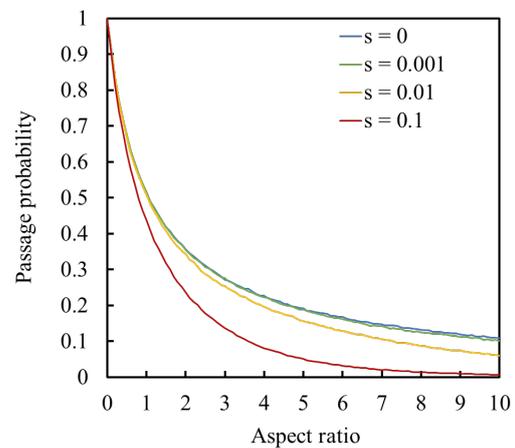


Fig. 1. Simulation results of passage probability dependence on hole aspect ratios, AR, with different sticking coefficients,  $s$ , of 0, 0.001, 0.01, and 0.1.

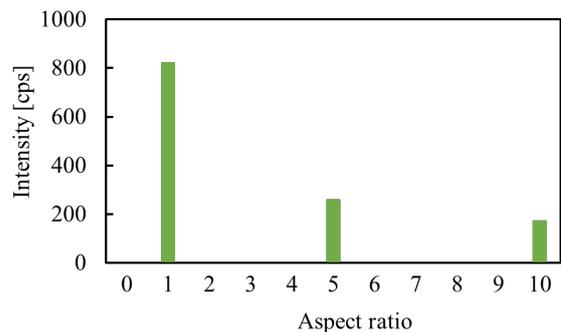


Fig. 2. Experimental result of QMS intensities detected by threshold ionization of CF<sub>3</sub> transported through the different orifices with AR of 1, 5, and 10.

#### 4. 参考文献

[1] N. Matsuda, プラズマ核融合学会誌 76 (6), 568 (2000)

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および Si の NF<sub>3</sub> / SF<sub>6</sub> 誘導結合プラズマ照射による

## Self-limitation エッチングプロセス

Self-limitation etching process of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> andSi using NF<sub>3</sub> / SF<sub>6</sub> inductively coupled plasma山梨大・工<sup>1</sup>, 東京エレクトロン(TTS)<sup>2</sup> ○(M2)小澤 一貴<sup>1</sup>, 佐藤 哲也<sup>1</sup>, 清水昭貴<sup>2</sup>Univ. of Yamanashi Kazuki Ozawa<sup>1</sup>, Tetsuya Sato<sup>1</sup>, TELTS Shimizu Akitaka<sup>2</sup>

E-mail : g23tz003@yamanashi.ac.jp

## 【研究背景と目的】

半導体メモリデバイスの 2D から 3D 構造への移行に伴い高アスペクト比の等方性エッチングが求められている。具体的には高アスペクト比のホール・トレンチ形状に対して Top から Bottom にかけて同じエッチング量であることが望ましい。本研究ではこれらを達成するために反応生成物を利用した Self-limitation に着目し、ガスケミストリー・反応温度などのエッチングプロセスに関する基礎的な知見を得ることを目的とした。当研究室ではこれまで、低速電子照射による極低温下でのエッチング技術を用いて、従来の RIE(Reactive Ion Etching)に比べ基板表面へのダメージが少ない条件で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>をエッチングできることを報告している<sup>[1]</sup>。その際、反応生成物の AFS(Ammonium Hexafluorosilicate : (NH<sub>4</sub>)SiF<sub>6</sub>) が電子衝撃で分解されるため、低温下でもエッチングが進行することを明らかにしている。今回、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>および Si 基板に対し、NF<sub>3</sub>および SF<sub>6</sub> 誘導結合プラズマ照射による等方性的エッチングを行い、エッチングレートの温度依存性を調査した。

## 【実験】

超高真空下にて、極低温 He 冷凍を用いて基板 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, poly-Si) を任意の温度 (240K~330K) に設定し、NF<sub>3</sub> および SF<sub>6</sub> または NF<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> および SF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub> 誘導結合プラズマを 1 分間照射しエッチングを行った。放電停止後、FT-IR (Bruker IFS-66v/s) および分光エリプソメトリー (SE : J.A.Woollam, M-2000) のその場・実時間観察を行った。SE の光学モデルは 2 層 (反応生成物の堆積層を Cauchy モデルとしエッチングレートを算出した)。

## 【結果と考察】

SE による膜厚の時間変化を図 1 に示す。初期の 0~2 分間ではエッチングが進んでいるが、3 分以降では堆積物の増加が顕著である。いずれの実験条件においても初期の数分間はエッチングが進行した。ガス及び基板に N、H、F が含まれる条件において時間経過とともに反応生成物の堆積が顕著になり、エッチングが停止した。低温の条件ほど、反応生成物が揮発し難いため堆積が顕著になったと考えられる。

FT-IR による観察の結果、Si、N、F、H を含む条件において、N-H 結合のピークと Si-F 結合に由来するスペクトルが観察され、プラズマ照射とともにこれらピーク強度は増大した。反応生成物の AFS もしくはフッ化アンモニウムがエッチング反応の進行とともに基板上に堆積していったと考えられる。N-H 結合のピークは NF<sub>3</sub> を使用した場合より明瞭に表れた。SiN 基板を SF<sub>6</sub> または SF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub> にてエッチングした場合、N-H 結合のピーク強度は小さいもののエッチングは停止したことから、AFS/フッ化アンモニウムの反応生成物の表面被覆は、エッチングの抑制効果が大きいと推測される。

## 引用文献

[1] 小澤一貴他, “NF<sub>3</sub> および SF<sub>6</sub> 凝縮層の電子励起による Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のクライオエッチング” 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-P09-8(2024).

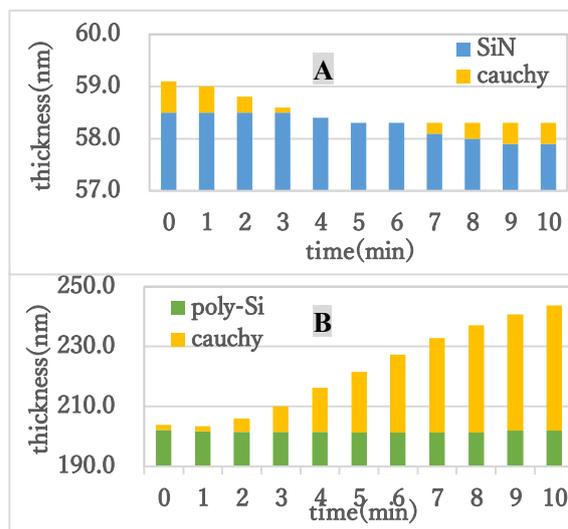


Fig.1 Etching time dependence of film thickness

A) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ; SF<sub>6</sub> +H<sub>2</sub>, T<sub>sub</sub>=240K,B) poly-Si ; NF<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>, T<sub>sub</sub>= 240K

## F<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub> ガス系を用いた SiO<sub>2</sub> 膜のクライオエッチングにおける反応メカニズム解明 Analysis of reaction mechanism of SiO<sub>2</sub> film during cryogenic etching using F<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub> gas plasma

キオクシア株式会社 先端技術研究所<sup>1</sup>, 山梨大学<sup>2</sup>

○加藤 有真<sup>1</sup>, 片岡 淳司<sup>1</sup>, 齋藤 僚<sup>2</sup>, 飯野 大輝<sup>1</sup>, 福水 裕之<sup>1</sup>, 佐藤 哲也<sup>2</sup>, 栗原 一彰<sup>1</sup>

Kioxia Corp. Frontier Technology R&D Institute<sup>1</sup>, Yamanashi Univ.<sup>2</sup>, °Yuma Kato<sup>1</sup>, Junji kataoka<sup>1</sup>,  
Ryo Saito<sup>2</sup>, Daiki Iino<sup>1</sup>, Hiroyuki Fukumizu<sup>1</sup>, Tetsuya Sato<sup>2</sup>, Kazuaki Kurihara<sup>1</sup>

E-mail: yuma5.kato@kioxia.com

**【背景】** 近年、3次元メモリの高アスペクト比加工において、高速エッチングが可能となるクライオエッチング (0 °C 以下の低温でのエッチング) が注目されている<sup>[1]</sup>。本研究では、室温から -150 °C までの広範囲な低温領域における SiO<sub>2</sub> 膜のエッチング挙動および表面状態の変化を In-situ 分析により解析し、低温環境下における反応メカニズムを調査した結果を報告する。

**【実験方法】** Figure 1 に本研究で使用した装置を示す。In-situ 分析機構を持つ真空チャンバー内にて ICP プラズマ源で F<sub>2</sub>/Ar/H<sub>2</sub> の混合ガスプラズマを生成し、SiO<sub>2</sub> 膜に照射した。SiO<sub>2</sub> 膜は室温、-50 °C、-75 °C、-100 °C、-125 °C、-150 °C に温度制御した。プラズマ照射後の SiO<sub>2</sub> の膜厚変化を分光エリプソメトリ、表面状態の変化を FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) により測定した。

**【結果と考察】** Figure 2 に SiO<sub>2</sub> 膜のエッチレート (ER) の温度依存性を示す。室温から -100 °C の温度範囲において、ER は低温ほど増加した。一方、-100 °C から -150 °C の温度範囲では、低温化するほど ER が低下し、特に -150 °C で ER が顕著に低下した。FT-IR 分析では、各温度でプラズマ照射した SiO<sub>2</sub> 膜上から、SiO<sub>2</sub> 膜中の O と気相からの H の反応で生成した H<sub>2</sub>O や、H<sub>2</sub>O と気相からの HF の反応で生成し、SiO<sub>2</sub> のエッチャントである HF<sub>2</sub> を生成する H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[2]</sup>、Si と F の反応生成物である SiF<sub>x</sub> (x ≤ 4) に由来するピークが観測された。Figure 3 に FT-IR で観測された H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> と SiF<sub>x</sub> に由来するピークの吸光度の温度依存性を示す。-60 °C までの低温域で SiO<sub>2</sub> 膜のクライオエッチング後の表面状態を調査した先行研究<sup>[2]</sup>と同様に、H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> のピークの吸光度と SiO<sub>2</sub> 膜の ER の温度依存性が一致しており、SiO<sub>2</sub> 膜表面へ吸着した HF が反応 (H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> → HF<sub>2</sub> + HF、SiO<sub>2</sub> + 2HF<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> → SiF<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O) し、エッチングに寄与していることが確認された。また、-150 °C 付近では H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> ピークの吸光度が減少した一方で、SiF<sub>x</sub> ピークの吸光度が増加した。このことから、-100 °C よりも低温では反応生成物である SiF<sub>x</sub> が揮発しなくなり SiO<sub>2</sub> 膜の ER が低下したと考えられる。

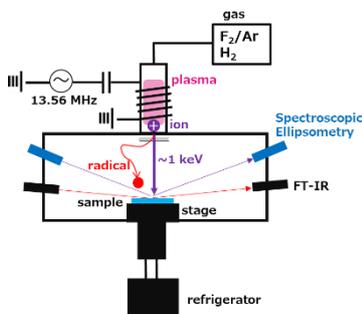


Figure 1 Experimental setup.

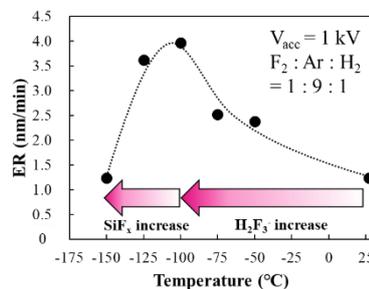


Figure 2 Temperature dependence of SiO<sub>2</sub> etch rate.

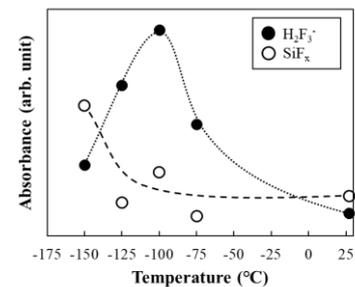


Figure 3 Temperature dependence of absorbance of H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> and SiF<sub>x</sub> FT-IR spectra.

[1] Y. Kihara *et al.*, VLSI symposium, T3-2 (2023). [2] S.-N. Hsiao *et al.*, DPS, E-1 (2023).

CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> プラズマによる SiO<sub>2</sub> 低温エッチングの RF バイアス依存性RF bias dependence on low temperature etching of SiO<sub>2</sub> by CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma名大院工<sup>1</sup>, 名大低温プラズマ科学研究センター<sup>2</sup>○(M2) 今井 祐輔<sup>1</sup>, 蕭 世男<sup>2</sup>, 関根 誠<sup>2</sup>, 堤 隆嘉<sup>2</sup>, 石川 健治<sup>2</sup>, 堀 勝<sup>2</sup>Nagoya U. Eng.<sup>1</sup>, Center for Low-temperature Plasma Sciences<sup>2</sup>,°Yusuke Imai<sup>1</sup>, Shih-Nan Hsiao<sup>2</sup>, Makoto Sekine<sup>2</sup>, Takayoshi Tsutsumi<sup>2</sup>,Kenji Ishikawa<sup>2</sup>, Masaru Hori<sup>2</sup>

E-mail: imai.yusuke.d5@s.mail.nagoya-u.ac.jp

**背景** 気相に HF 分子を含むプラズマを用いて、低い基板温度で実現された SiO<sub>2</sub> の高速エッチング技術は 3D NAND のメモリチャネルホール形成においてブレイクスルーを引き起こした。<sup>[1]</sup> この反応では SiO<sub>2</sub> 表面で HF と H<sub>2</sub>O の共吸着が起きると報告されている。<sup>[2]</sup> しかし、イオン衝撃の反応への影響については未解明である。本研究では HF 含有プラズマにおいて SiO<sub>2</sub> の低温エッチング特性の基板への RF バイアス依存性について調査した。

**実験内容** 二周波容量結合型プラズマ装置で CF<sub>4</sub> (90 sccm) / H<sub>2</sub> (60 sccm) プラズマを生成し、基板温度 ( $T_s$ ) -80 °C 及び 20 °C で SiO<sub>2</sub> をエッチングした際のエッチング速度及び表面状態について RF バイアス電力を変化させて調査した。測定には in-situ の分光エリプソメトリとフーリエ変換赤外分光の全反射測定法を使用した。

**結果と考察** 基板温度によらずバイアス電力の増加に伴いエッチング速度は線形的に増加した。その増加率を比較すると、 $T_s = -80$  °C の場合は 20 °C の約 3.5 倍であった。 $T_s = -80$  °C でエッチング後、 $T_s = 20$  °C に昇温した際に変化した赤外吸光度 (脱離した表面吸着物の吸光度の変化) を図 1 に示す。3250 cm<sup>-1</sup> 付近に見られるブロードなピークは凝縮し

た HF と H<sub>2</sub>O の脱離によると考えられる。<sup>[3]</sup> この強度はバイアス 200 W までは増加し、それ以降は飽和した。従来のフルオロカーボン (FC) プラズマではエッチング速度と表面に堆積する FC 膜の膜厚に反比例の関係がある<sup>[4]</sup>が、低温プロセスで表面に吸着した HF と H<sub>2</sub>O とエッチング速度にはそのような関係性は見られなかった。これは HF と H<sub>2</sub>O の凝縮層が FC 膜よりも SiO<sub>2</sub> のエッチング反応において高い反応性を有することを示唆していると考えられる。

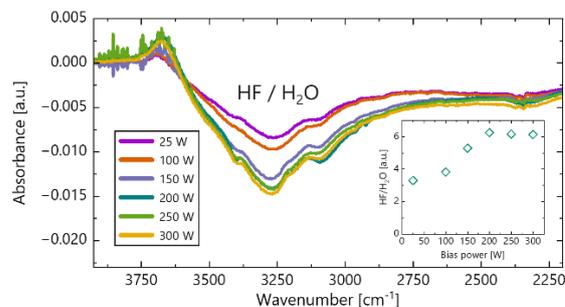


Fig. 1 Infrared absorbance spectra changed when  $T_s$  was increased to 20°C after etching at -80°C for each RF bias power

## 参考文献

- [1] Y. Kihara et al., Tech. Dig. VLSI symposium T3-2 (2023).
- [2] S. N. Hsiao et al., Small Methods 2400090 (2024).
- [3] D. K. Buslov et al., J. Opt. Technol. 70 35 (2003).
- [4] M. Schaepkens et al., J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C211.

# HF/CH<sub>3</sub>OH 混合ガスによるプラズマ SiO<sub>2</sub> 膜の低温ガスエッチング

## Low temperature HF/CH<sub>3</sub>OH mixture gas etching of Plasma TEOS film.

日立研開 ◦今村 翼, 山田 将貴

Hitachi R&D, ◦Tsubasa Imamura, Masaki Yamada

E-mail: tsubasa.imamura.vf@hitachi.com

半導体デバイスの3次元構造化が進むにつれ、ラテラルエッチングへの要求が高まっている。3D NANDや3D DRAMといった高積層デバイスでは、ラテラルエッチングの深さ均一性が重要である。この点においてガスエッチングは有力な候補プロセスの一つである。我々はフッ化水素(HF)とメタノール(CH<sub>3</sub>OH)を用いた低温(-20°C以下)SiO<sub>2</sub>ガスエッチプロセスを提案しており、良好な深さ均一性と高い対SiN選択比が得られている[1]。このプロセスではHFとCH<sub>3</sub>OHがSiO<sub>2</sub>表面に吸着し、凝集層が形成され、その後イオン化したHF<sub>2</sub>によってSiO<sub>2</sub>がエッチングされると考えられる [2]。一方、どのような条件で凝集層が形成されるのかわかっていない。そこで、HF/CH<sub>3</sub>OH混合ガスの凝集層形成条件とエッチング特性の関係について調べたので報告する。

実験に用いたガスエッチング装置の構造をFig.1に示す。本装置は300 mmウェハ対応の冷却ステージ、ICPプラズマ源、赤外線ランプからなる。使用したサンプルは300 mm基板の上にプラズマCVD法で形成した厚さ2000 nmのSiO<sub>2</sub>膜である。SiO<sub>2</sub>膜のプリカーサはTEOS (Tetraethoxysilane)、成膜温度は400°C、成膜後の膜の組成比(atomic%)はSi 31.6%, O 63.6%, H 2.8%, C 1.9%である。

まず、排気バルブを閉じた密閉チャンバに様々な混合比のHF/CH<sub>3</sub>OH混合ガスを導入し、平衡状態に達したときのチャンバ圧力を計測した。チラー温度は-20°C、ガス導入前のチャンバ圧力は1 Pa、導入ガスの総流量は1.0 L/minである。単体ガス (HFガスのみ、またはCH<sub>3</sub>OHガスのみ) を導入した場合、時間経過とともに圧力は単調増加する。一方、HF/CH<sub>3</sub>OH混合ガスを導入した場合、ある圧力まで上昇した後、飽和した。このときウェハ上で混合ガスが凝集したため、平衡状態になっていると考えられる。Figure 2に飽和圧力のHF/CH<sub>3</sub>OH比依存性を示す。HF比率が50%の時にもっとも凝集しやすいことがわかる。

次に飽和圧力に到達する時間とエッチング開始時間の関係を調べた。Figure 3はHF比率50%混合ガスについて総流量1.0 L/min導入時の圧力推移と、同条件でSiO<sub>2</sub>サンプルを処理したときのエッチング量の時間依存性である。飽和到達時間は約8 sであるのに対し、エッチング開始時間は16.5 sである。Figure 4は総流量0.4 L/minの結果である。総流量を下げたことで昇圧速度が遅くなり、飽和到達時間は約18 sとなった。エッチング開始時間も遅くなり32.6 sであった。これらの結果から、混合ガスがウェハ上で凝集した後に、SiO<sub>2</sub>のエッチングが始まっていることがわかった。

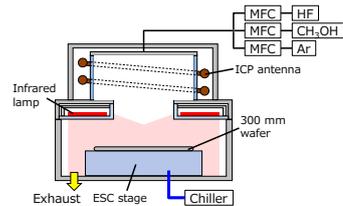


Fig. 1 Dry Chemical Removal tool.

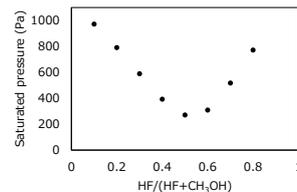


Fig. 2 HF-CH<sub>3</sub>OH ratio dependence of saturated chamber pressure after mixture gas introduction.

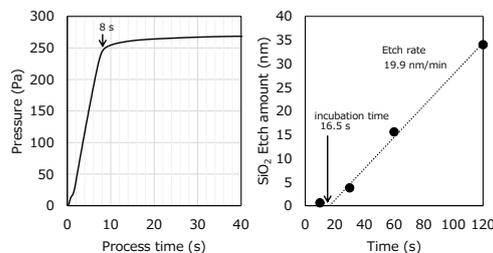


Fig. 3 Closed chamber pressure trend and etch time dependence of SiO<sub>2</sub> etching amounts with 1.0 L/min of HF/CH<sub>3</sub>OH mixture gas.

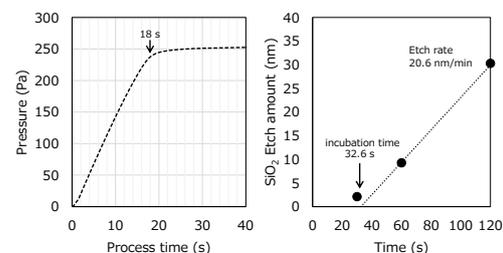


Fig. 4 Closed chamber pressure trends and etch time dependence of SiO<sub>2</sub> etching amounts with 0.4 L/min of HF/CH<sub>3</sub>OH mixture gas.

[1] T. Hattori, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, S11001 (2023). [2] C. S. Lee, *et al.*, J. Electrochem. Soc. Vol. 143, pp. 1099-1103 (1996)

# PF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> プラズマを用いた Poly-Si に対する SiO<sub>2</sub> の選択エッチング

## Selective etching of SiO<sub>2</sub> over polycrystalline Si using PF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> plasmas

名大低温プラズマ科学センター<sup>1</sup> ○馬 緻宇<sup>1</sup>, 蕭 世男<sup>1</sup>, Nikolay Britun<sup>1</sup>, 関根 誠<sup>1</sup>, 堀 勝<sup>1</sup>

Nagoya Univ., Center for Low-temperature Plasma Sciences<sup>1</sup>, °Chih-Yu Ma<sup>1</sup>, Shih-Nan Hsiao<sup>1</sup>,

Nikolay Britun<sup>1</sup>, Makoto Sekine<sup>1</sup>, Masaru Hori<sup>1</sup>

E-mail: ma.chih-yu.w3@f.mail.nagoya-u.ac.jp

**[序論]** プラズマエッチングは、半導体デバイスの製造過程において極めて重要な役割を果たす。従来の反応性イオンエッチング (RIE) は、ラジカルやイオンの生成とそれらの表面との相互作用に依存しているが、近年のデバイスの微細化に伴い、高アスペクト比エッチングや材料選択性の課題に直面している。フルオロカーボンガスプラズマは長年使用されてきたが、最近ではリンを含むガスを添加することで Si 系材料のエッチング性能を向上させる試みが行われている[1]。しかし、Si 系材料のエッチングにおけるリン系ガスの役割は依然として不明である。本研究では、SiO<sub>2</sub> とポリシリコン (Poly-Si) のプラズマエッチングにおいて、水素で希釈された三フッ化リン (PF<sub>3</sub>) ガスを用いた実験を行った。

**[実験方法]** 本研究では、二周波容量結合プラズマ装置を使用した。上部電極に 100 MHz, 300W の電力を印加してプラズマを生成し、ウェハを載置する下部電極に 2 MHz, 200W のバイアス電力を与えた。PF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスは上部電極のシャワーヘッドから供給され、ガスの圧力は 4.0 Pa、全流量は 50 sccm に設定した。基板温度は循環冷却システムを使用して 20°C に保った。プラズマ中のラジカル密度を発光分光法 (OES) によって計測し、エッチング中の膜厚変化は in-situ 分光エリプソメトリで測定した。X 線光電子分光法 (XPS) とフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) により、表面構造や化学結合状態の変化を調べた。

**[結果・考察]** 図 1 に PF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスを使用したプラズマエッチング装置において、H<sub>2</sub> 流量変化に対する SiO<sub>2</sub> と Poly-Si のエッチング速度 (ER) の変化を示している。PF<sub>3</sub> ガスだけでは Poly-Si に対する SiO<sub>2</sub> の選択比は小さいが、PF<sub>3</sub> に H<sub>2</sub> を加えることで Poly-Si の ER を維持しながら SiO<sub>2</sub> の ER が向上し、選択比が改善されることがわかった。また、図 2 に示すように SiO<sub>2</sub> の表面にリンの酸化物由来のピークが検出された。一方、Poly-Si の表面でも酸化物由来のピークが検出されたが主にリンの状態では表面に存在していた。この結果より、リン酸化合物の形成が ER の向上に寄与している可能性が示唆される。また、今回の講演ではエッチング特性に関する気相反応および表面構造について詳細な議論を行う。

**[参考文献]** [1] Y. Kihara et al., VSLI symposium. T3-2, 1654 (2023).

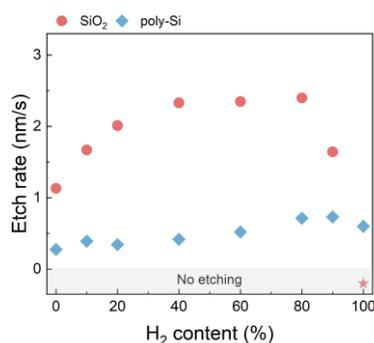


Fig.1 Etch rates of SiO<sub>2</sub> and poly-Si as a function of H<sub>2</sub> concentration in the feed gas

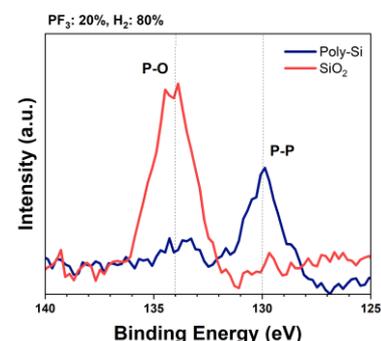


Fig.2 XPS spectra (P2p) of SiO<sub>2</sub> and poly-Si after etching